# Ueber Einwirkung des Semicarbazides auf ungesättigte α, β Ketone & Ester

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der philosophischen Doktorwürde**

vorgelegt der

**hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel**

von

**Ernst Hinterlach**

**aus Berlin.**

Berlin.

Druck von Otto Drewitz, SW. Kochstr. 67.

1907.

# Ueber Einwirkung des Semicarbazides auf ungesättigte α, β Ketone & Ester

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der philosophischen Doktorwürde**

vorgelegt der

**hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel**

von

**Ernst Hinterlach**

**aus Berlin.**

ACAD
LIBRARY
BASEL

Berlin.
Druck von Otto Drewitz, SW. Kochstr. 67.
1907.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Nietzki und H. Rupe.

Basel, den 14. November 1906.

**Prof. Dr. K. Vonder Mühll,**
**Dekan.**

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0144

Vorliegende Arbeit wurde im zweiten chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Nietzky, für das Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, und Herrn Professor Dr. Rupe, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die bewährten Ratschläge, mit welchen er mir bei deren Ausführung stets behülflich war, meinen besten Dank auszusprechen.

# Einleitung.

Bei ihren Untersuchungen über das Drehungsvermögen des Citronellals und seiner Derivate bemerkten Rupe und Lotz[1]) zuerst, dass das Semicarbazid die Eigenschaft hat, sich an ungesättigte $\alpha$, $\beta$ Ketone mit zwei Molekeln anzulagern. Rupe und Lotz beobachteten dies beim Citronellalaceton.

Die zwei Molekel Semicarbazid reagierten mit einem Molekel Keton unter Austritt von einem Molekel Wasser.

Ein Molekel Semicarbazid legt sich an die Doppelbindung an.

Analoge Additionen bei ungesättigten $\alpha$, $\beta$ Ketonen wurden schon oft beobachtet.

Harries und Lehmann[2]) bewiesen die Anlagerung von Hydroxylamin.

Phoron reagiert mit zwei Molekel Hydroxylamin, wobei die Ketogruppe intakt bleibt und sich beide Molekel an die zwei in $\alpha$, $\beta$ Stellung befindlichen Doppelbildungen addieren. Anders verhält sich das Methylcyclohexenon[3]), da bei diesem Oximbildung und Hydroxylaminaddition zusammen erfolgt.

Fast gleichzeitig konstatiert Tiemann[4]) den nämlichen Vorgang beim Isocampherphoron.

Vorländer und Kalkow[5]) weisen kurz darauf beim Benzalpinakolin auf die nämliche Tatsache hin.

---

[1]) Rupe und Lotz Ber. 36. 2802 (1903).

[2]) und [3]) Harries und Lehmann Ber. 30. 230. 2726 (1897).

[4]) Tiemann Ber. 30. 251 (1897).

[5]) Vorländer und Kalkow Ber. 30. 2270 (1897).

In allen diesen Fällen liegen ungesättigte $\alpha$, $\beta$ Ketone vor, die allgemein die Fähigkeit zu besitzen scheinen, die verschiedensten Körper anzulagern, wie dies Vorländer und Mumme[1]) in einer neueren Abhandlung ausführen.

Rupe und Schlochoff[2]) untersuchten die Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte $\alpha$, $\beta$ Ketone. Sie erhielten vom Phoron und Mesityloxyd Semicarbazid-Semicarbazone. Dagegen gelang es ihnen nicht, derartige Additionen beim Benzalaceton, Cinnamalaceton und Pulegon herbeizuführen. Stets erhielten sie hierbei nur das Monosemicarbazon.

Die Grenzen der Einwirkungssphäre des Semicarbazides (auf ungesättigte $\alpha$, $\beta$ Ketone) näher zu untersuchen, war der Zweck vorliegender Arbeit. Es hat sich ergeben, dass ein Phenylrest stets störend wirkt, ebenso gelingt es nicht, bei cyklischen Verbindungen ein Semicarbazid-Semicarbazon zu erhalten. Es ist dies für Pulegon, sowie auch in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit für Carvon nachgewiesen.

Sowohl im Kern, wie in der Seitenkette übt die Doppelbindung keinen Einfluss aus, im Gegensatz zur Bildung der Oxaminooximen.

Es lag nicht im Sinne der vorliegenden Arbeit, den Konstitutionsbeweis der Semicarbazid-Semicarbazone zu erbringen. Die Körper sind ausserordentlich reaktionslos und leicht zersetzlich.

Sie zerfallen zum Teil schon beim Trocknen auf dem Wasserbade in Hydrazodicarbonamid und das dazu gehörige Keton. Wahrscheinlich lagert sich das zweite Molekel Semicarbazid mit der Harnstoffseite an die

---

[1]) Vorländer und Mumme Ber. 36. 1470 (1903).

[2]) Rupe und Schlochoff Ber. 36. 4377.

Doppelbindung des Ketons an, wodurch einerseits die verhältnismässige Unbeständigkeit, anderseits auch der basische Charakter der Mehrzahl dieser Substanzen erklärt würde. Uebrigens ist die Anlagerung von Harnstoff an die doppelte Bindung ungesättigter Säuren schon vor einigen Jahren von E. Fischer und Röder[1]) ausgeführt.

Um die Einwirkungskraft des Semicarbazids noch weiter aufzuklären, schien es mir von Bedeutung, dasselbe auf ungesättigte Ester einwirken zu lassen. Wie zu erwarten war, bildet sich beim Aethylidenacetessigester ein Semicarbazid-Semicarbazon, er reagiert hier also wie ein ungesättigtes $\alpha$, $\beta$ Keton.

Es geht daraus hervor, dass der negative Rest durch den Ester so stark abgeschwächt ist, dass eine Anlagerung an die doppelte Bindung erfolgen kann. Dagegen bildet der Crotonsäureäthylester einen ganz merkwürdigen Körper. Lässt man Semicarbazid auf ihn einwirken, so lagert es sich an die Doppelbindung. Unter Verseifung des Esters geht ein zweites Molekel an das Crotonyl. Ich versuchte darauf dasselbe Experiment bei einem ungesättigten aromatischen Ester, doch erwies sich hier wieder der Phenylrest störend.

Die störende Wirkung des negativen Phenylrestes dürfte auf die von Rupe und Metz hingewiesene chemische Hinderung zurückzuführen sein. Es fand keinerlei Einwirkung statt, jedoch bemerkte ich nach monatelangem Stehen durch die Einwirkung der freien Essigsäure auf Semicarbazid eine Bildung von Acetylsemicarbazid.

[1]) E. Fischer und Röder Ber. 34. 3751 (1901).

# Theoretischer Teil.

# Theoretischer Teil.

Es waren bisher nur Semicarbazid-Semicarbazone von ungesättigten $\alpha$, $\beta$ Ketonen mit verhältnismässig hoher Kohlenstoffatomzahl bekannt.

Von Rupe und Lotz[1]) das Semicarbazid-Semicarbazon des Citronellalacetons $C_{15}H_{30}O_2N_6$ und von Rupe und Schlochoff[2]) die des Mesityloyds $C_8H_{18}O_2N_6$ und Phorons $C_{11}H_{22}O_2N_6$.

Es war von Interesse, ein Semicarbazid-Semicarbazon von einem ungesättigten $\alpha$, $\beta$ Keton mit möglichst niedriger Kohlenstoffatomanzahl darzustellen. Zu meiner Untersuchung wählte ich dasjenige ungesättigte $\alpha$, $\beta$ Keton, welches das niedrigste Atomgewicht besitzt. Es ist dies das von Claisen[3]) zuerst dargestellte Aethylidenaceton $C_5H_8O$ ($CH_3 - CH = CH - CO - CH_3$).

Es gelang mir in der Tat, ein Semicarbazid-Semicarbazon zu erhalten. Die Anlagerung ging folgendermassen vor sich:

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH = CH - CO - CH_3 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad | \\ \qquad\quad NH_2 \qquad\quad NH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad | \\ + NH_2 - NH - CO \qquad NH - CO - NH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - CH_2 - C - CH_3 \\ \qquad\quad | \qquad\quad || \\ \qquad\quad NH \qquad\quad N \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ NH_2 - NH - CO \qquad NH - CO - NH_2 \end{array}$$

$$+ H_2O.$$

[1]) Rupe und Lotz Ber. 36. 2802 (1903).

[2]) Rupe und Schlochoff Ber. 36 4377.

[3]) Claisen Ber. 25. 3166. Ann. 306 324.

Die Substanz ist, wie alle Semicarbazid-Semicarbazone, von ungesättigten $\alpha$, $\beta$ Ketonen mit geringem Molekulargewicht äusserst unbeständig. Sie zersetzt sich schon im wenig feuchten Zustande bei Wasserbadtemperatur.

Dieser Körper zeichnet sich von den anderen Semicarbazid-Semicarbazonen durch seine ausserordentliche Löslichkeit im kalten Wasser aus. Dadurch bot die Reinigung der Substanz von anorganischen Bestandteilen enorme Schwierigkeiten, zumal sich der Körper schon beim Umkristallisieren in absoluten Alkohol zersetzte, was zu grossen Verlusten führte.

## Isovaleridenaceton.

$(CH_2)_3\,CH - CH_2 - CH = CH - CO - CH_3$.

Weitere aliphatische ungesättigte $\alpha$, $\beta$ Ketone mit geringem Molekulargewicht waren nicht bekannt. Ich musste sie mir deshalb darzustellen versuchen. Zuerst ging ich vom Isovaleraldehyd aus, um durch Kondensation mittels Aceton das Isovaleridenaceton zu erhalten.

Meine erste Darstellungsweise richtete sich nach den Vorschriften die Franke und Kohn[1]) für den Isobutylidenaceton gegeben haben.

Gleiche molekulare Mengen Isovaleraldehyd und reines Aceton bleiben mit dem gleichen Volumen zehnprozentiger Natronlauge mehrere Tage stehen. Die Oelschicht wird dann abgehoben und mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert.

Ich erhielt auch tatsächlich das Keton mit einem Siedepunkt von 75° bei 14 mm Druck.

Sonderbarerweise gelang es mir nie wieder, auf diesem Wege das Keton darzustellen. Stets bekam ich den Ketonalkohol, ein dem Hydracetylaceton ähnliches Additionsprodukt. Claisen[2]) fand das Hydracetylaceton $CH_3 - CHOH - CH_2 - CO - CH_3$ als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Aethylidenacetons.

Ein analoger Fall liegt hier vor. Isovaleraldehyd lagert sich an das Aceton unter Herüberziehung des einen Wasserstoffatoms vom Keton zum Aldehyd. Dieser

[1]) Franke und Kohn, Wiener Monatshefte, Ber. 20. 878 (1899).
[2]) Claisen Ber. 25. 3166 Ann. 306. 324.

wird hierdurch in einen Alkohol verwandelt. Die bei dieser Umlagerung beiderseitig freiwerdenden Valenzen verbinden sich miteinander. Diese Aldolkondensation liefert einen Körper, den man als das Hydrol des Isovaleridenacetons bezeichnen kann.

Die chemische Umsetzung spielt sich folgendermassen ab:

$$(CH_3)_2 = CH - CH_2 - CHO + HCH_2 - CO - CH_3$$

$$\downarrow$$

$$(CH_3)_2 - CH - CH_2 - CHOH - CH_2 - CO - CH_3$$

Während es nun Claisen gelang, beim Hydracetylaceton die Wasserabspaltung, wenn auch mit grossen Verlusten, durchzuführen, muss ich leider eingestehen, dass alle meine Versuche misslangen. Allerdings war ich zur damaligen Zeit ohne Kenntnis der Originalabhandlung von Claisen.

Ich habe daraus ersehen, dass es auch ihm nur unter Ausscheidung des Luftzutritts gelang, da sich sonst höher siedende Körper bildeten.

Vielleicht geht auch beim Isovaleraldehyd die Kondentation mittels Cyankaliums besser.

Ich erhielt jedenfalls auf die eben beschriebene Weise nur ein sehr unreines Hydrol.

Die Reinigung durch fraktionierte Destillation führte zu grossen Verlusten, die es mir unmöglich machten auf diesem Wege durch Wasserabspaltung vom Hydrol zum Keton zu gelangen.

Aus diesem Grunde versuchte ich die Hydrolbildung möglichst ganz zu umgehen und wie bei dem ersten

gelungenen Versuche gleich wieder das Keton zu erhalten. Meine Ausdauer wurde vom Erfolge belohnt. Was mir im Sommer als eine Unmöglichkeit erschien, brachte mir der Winter als etwas Selbstverständliches.

Ich wiederholte die Versuche unter starker Kühlung und erhielt mit guter Ausbeute sofort mit Uebergehung aller Zwischenprodukte das Isovaleridenaceton. Eine starke Verdünnung der Natronlauge erwies sich sehr förderlich. Das Isovaleridenaceton siedet bei 72 ° und 12 mm Druck. Es ist in reinem Zustande eine hellgebliche Flüssigkeit von starkem aromatischen Geruche.

Die Formulierung der Kondensation erfolgt in dieser Weise:

$$(CH_3)_2 = CH - CH_2 - \overset{O}{\overset{//}{C}}H + \overset{H_2}{\overset{\backslash\backslash}{C}}H - CO - CH_3$$

$$\downarrow$$

$$(CH_3)_2 = CH - CH_2 - CH = CH - CO - CH_3$$

$$+ H_2O$$

Die Einwirkung des Semicarbazid auf Isovaleridenaceton ging glatt vonstatten. Es bildete sich wie gewünscht das Semicarbazid-Semicarbazon des Isovaleridenacetons. Es hat entschieden basischen Charakter, da es sich in verdünnter Salzsäure auflöst und beim Zusatz von Alkalien wieder ausfällt.

Kocht man das Semicarbazid - Semicarbazon des Isovaleridenacetons mit Wasser, so erleidet es eine analoge Zersetzung, wie das des Aethylidenacetons und das des

Mesityloxyds.[1]) Es löst sich nach längerem Kochen in viel Wasser vollkommen klar auf, dabei entweicht das Isovaleridenaceton, was man am Geruch wahrnimmt. Lässt man nun erkalten, so scheiden sich kleine funkelnde Kristalle aus, deren Menge sich beim Konzentrieren noch etwas vermehrt.

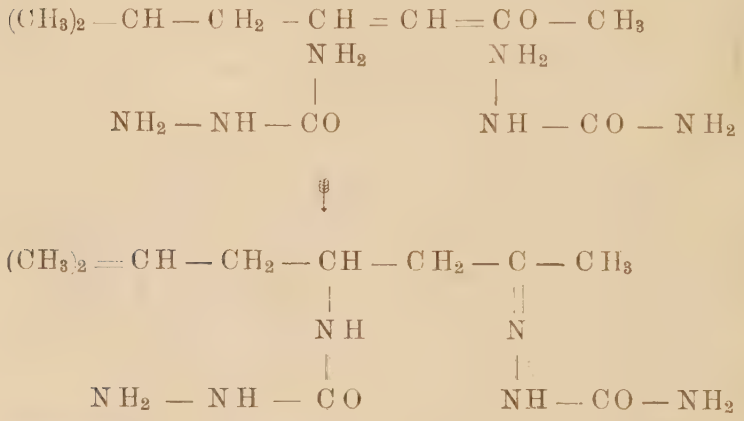
Sie zeigen den Schmelzpunkt 246° und sind identisch mit dem von Thiele[2]) zuerst entdeckten Hydrazodicarbonamid.

$$NH_2 - CO - NH - NH - CO - NH_2$$

Fast alle Semicarbazid-Semicarbazone zersetzen sich beim Kochen mit Wasser in das Keton und Hydrazodicarbonamid.

Die leichte Zerstörbarkeit dieser Körper ist bei ihrer Reindarstellung ein grosses Hindernis, das oft sehr schwer zu überwinden ist und auch dann nur mit Verlust grosser Mengen der so kostbaren Substanzen.

Die Addition des Semicarbazids an das Isovaleridenaceton lässt sich in nachstehender Weise erklären:



[1]) Rupe und Schlochoff Ber. 36. 4379.
[2]) Thiele Anm. d. Chem. 270. 44.

Es gelang mir nicht, ein Pikrat oder Oxalat zur näheren Indentifizierung darzustellen.

Das Semicarbazid-Semicarbazon des Isovaleridenacetons ist wie alle ähnlichen Körper mit einer grossen Reaktionslosigkeit behaftet.

## Oenanthilidenaceton.

$$CH_3 - (CH_2)_5 - CH = CH - CO - CH_3.$$

Zur Darstellung eines zweiten ungesättigten $\alpha.\beta$ Ketons ging ich vom Oenanthol oder Oenanthaldehyd $CH_3 - (CH_2)_5 - CHO$ aus. Das Oenanthol entsteht bekanntlich bei der Destillation des Rizinusöls und kann auf diesem Wege rein erhalten werden. — Wie beim Isovalerideneaceton hielt ich mich zuerst an die Vorschrift von Franke und Kohn[1]) für den Isobutylidenaceton. Jedoch erhielt ich hier weder Keton noch Hydrol. Darauf änderte ich das Verfahren insofern ab, dass ich auf ein Molekel Aldehyd vier Molekel Keton nahm. Genau dieselbe Vorschrift geben Rupe und Lotz[2]) für das Critronellalaceton an. Ich erhielt jedoch auch hier zuerst das Hydrol des Oenanthilidenacetons als Additionsprodukt bei der Kondensation.

$$CH_3 - (CH_2)_5 - CHO + CH_3 - CO - CH_3$$

$$\downarrow$$

$$CH_3 - (CH_2)_5 - CHOH - CH_2 - CO - CH_3$$

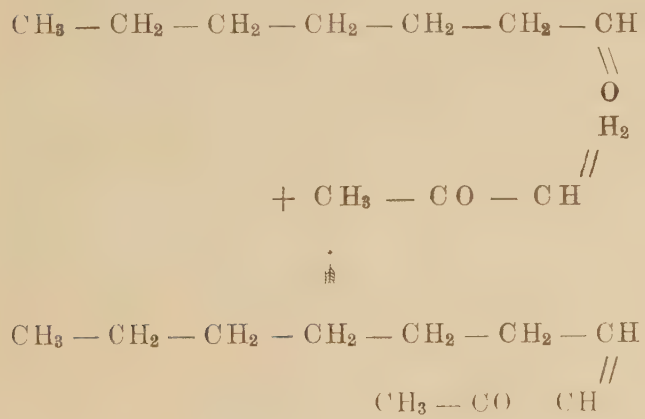
Auch hier waren alle Versuche der Wasserabspaltung vergeblich. Ebenso wie beim Isovalerideneaceton erhielt ich das Keton bei dieser Kondensation, wenn ich die

[1]) Franke und Kohn. Wiener Monatshefte, Ber. 20. 878. (1899).
[2]) Rupe und Lotz Ber. 36. 2802 (1903).

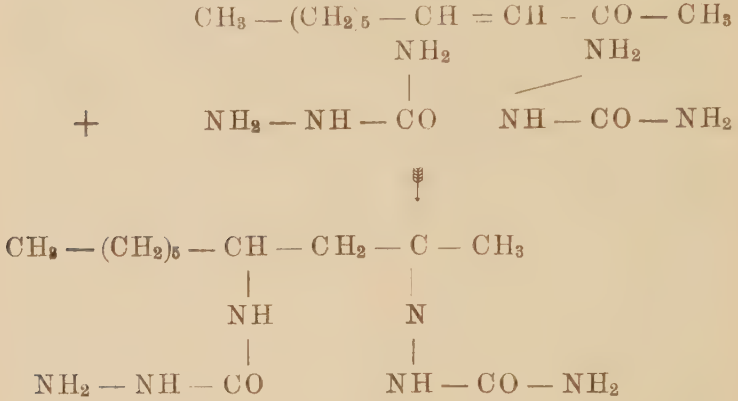
Reaktion zuerst in der Kälte vornahm. Im Gegensatz zum Isovaleridenaceton liess sich diese Verbindung unter Eiskühlung kristallisieren.

Man kann das Oenanthilidenaceton durch mehrmalige Umkristallisation schliesslich ganz rein erhalten. Es kristallisiert in schönen weissen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 16° haben. Der Erstarrungspunkt liegt jedoch viel tiefer, ungefähr bei 0° bilden sich erst Kristalle. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bildet der Körper aus diesem Grunde eine wasserhelle Flüssigkeit. Das Oenanthilidenaceton hat noch einen deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Rizinusöl. Es ist dieser Geruch jedoch beim reinen Körper durchaus nicht mehr so unangenehm.

Reines Oenanthilidenaceton hat einen angenehm aromatischen Geruch. Wie alle Derivate des Rizinusöls benetzt auch dieser Körper die Wände der Glasgefässe. Die Formulierung der chemischen Umsetzung bei der Kondensation des Oenanthaldehydes mit Aceton geschieht in folgender Weise:

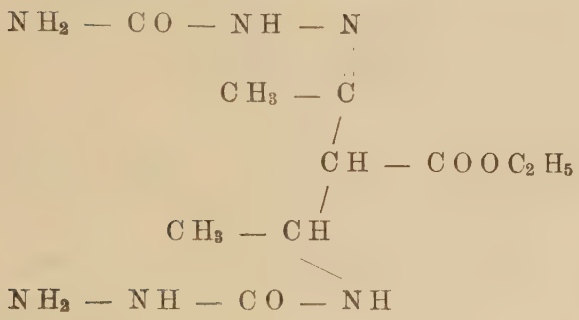


Durch die Einwirkung des Semicarbazides auf Oenanthilidenaceton erhält man ein Semicarbazid-Semicarbazon. Die Reaktion verläuft analog wie beim Isovaleridenacton und lässt sich ebenso formulieren.



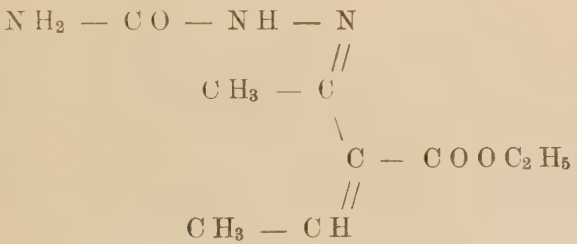
Das Semicarbazid-Semicarbazon des Oenanthilidenacetons löst sich leichter in Alkohol, wie das des Isovaleridenacetons. Eine wichtige Unterscheidung zwischen diesen beiden Verbindungen liegt aber in ihrem Verhalten gegen Salzsäure. Während das Semicarbazid-Semicarbazon des Isovaleridenacetons sich leicht in Salzsäure auflöst und beim Neutralisieren wieder gut ausfällt, ja man es auf diese Weise eventuell reinigen kann, löst sich das des Oenanthilidenacetons nur schwer in Salzsäure auf. Es scheint vielmehr, dass hierbei eine Zersetzung vor sich geht, denn beim Zusatz von Alkali fällt es nur schmierig wieder aus. Auch hier gelang es mir nicht ein Pikrat oder Oxalat darzustellen.

## Semicarbazid - Semicarbazon des Aethylidenacetessigesters

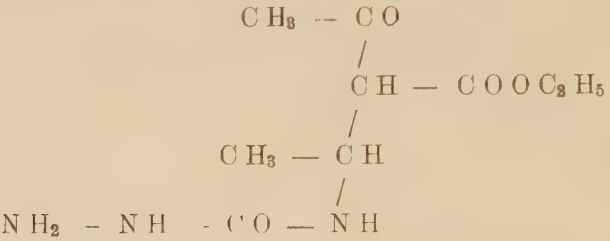


Es erschien mir lohnend zu untersuchen, wie sich das Semicarbazid zu einem ungesättigten Ester verhält, der eine Ketogruppe in $\alpha$, $\beta$ Stellung zur Doppelbindung trägt.

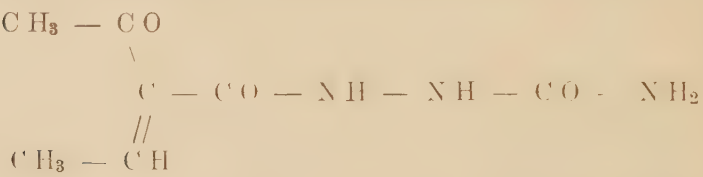
Wie es sich gezeigt hat, reagiert derselbe wie ein ungesättigtes $\alpha$, $\beta$ Keton, dass heisst, es bildet sich ein Semicarbazid-Semicarbazon. Es waren ja von vornherein hier mehrere Körper zu erwarten, je nachdem sich ein oder zwei Melekel anlagerten. Wenn nur ein Molekel Semicarbazid eingewirkt hätte, so wäre entweder ein einfaches Semicarbazon entstanden von der Formel:



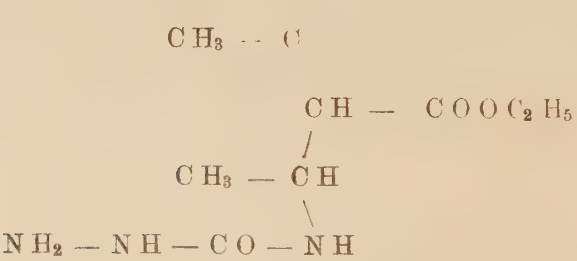
oder ein einfaches Anlagerungsprodukt an die doppelte Bindung mit der Formel:



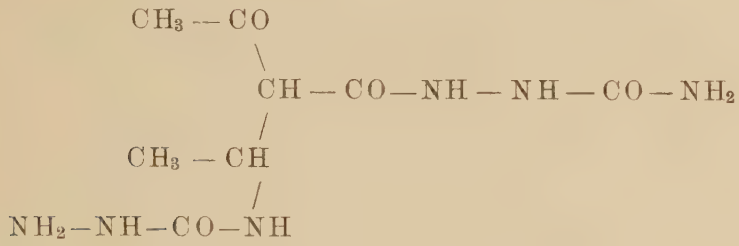
Es hätte sich aber auch nach Art der Amide (siehe unter Crotonsäureäthylester) ein Verseifungsprodukt bilden können mit nachstehender Formel:



Treten zwei Molekel Semicarbazid mit einem Molekel Aethylidenacetessigester in Reaktion, so kann man wieder drei verschiedene Körper erwarten. Es kann erstens ein Semicarbazid-Semicarbazon gleich nachfolgender Formel entstehen:

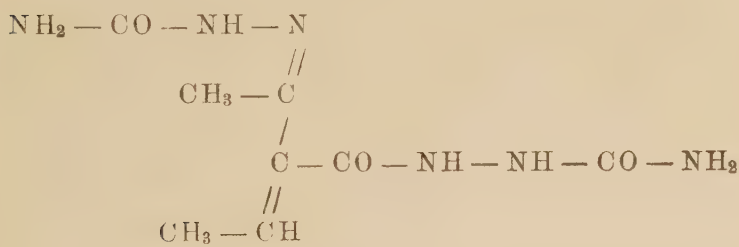


Zweitens kann sich ein Anlagerungsprodukt unter gleichzeitiger Verseifung des Esters und nachfolgender Semicarbazid-Anlagerung an das Säureradikal bilden von der Formel:



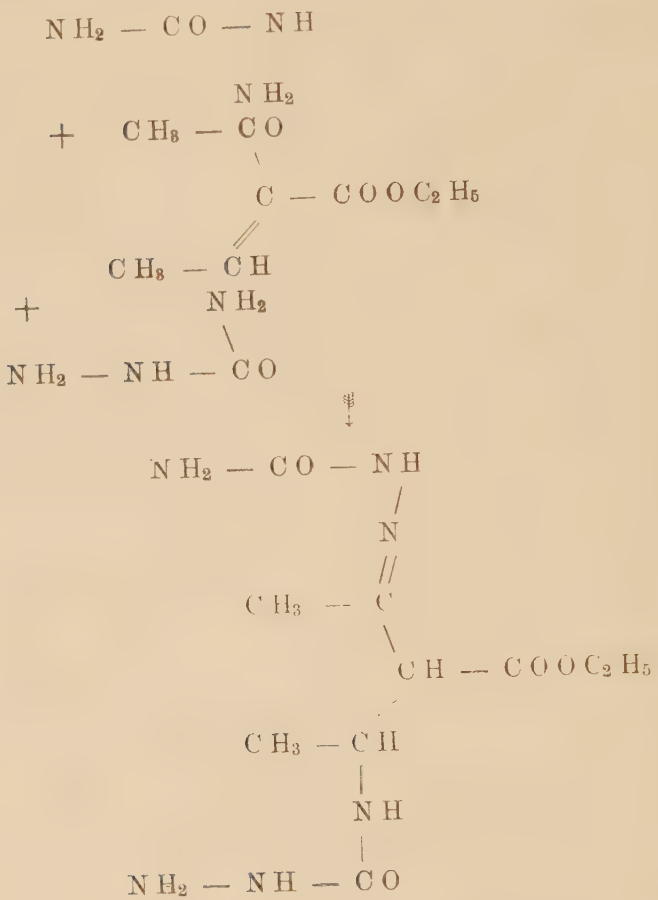
Ein ganz analoger Vorgang findet sich weiter unten beim Crotonsäureäthylester beschrieben, wo das Semicarbazid tatsächlich auf diese Weise einwirkt und ein Anlagerungs- und Verseifungsprodukt entsteht.

Die dritte Möglichkeit wäre ein Verseifungsprodukt unter gleichzeitiger Semicarbazonbildung nach folgender Formel:



Da über die Eigenschaften dieser Körper nichts vorausgesagt werden konnte, so war die Analyse hier allein massgebend; zumal diese Körper genügend grosse Differenzen im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zeigen. Die Analyse ergab ein Semicarbazid-Semicarbazon. Der Ester verhielt sich demnach wie ein ungesättigtes

$\alpha$, $\beta$ Keton. Es verbindet sich ein Molekel Aethylidenacetessigester mit zwei Molekeln Semicarbazid unter Wasseraustritt.



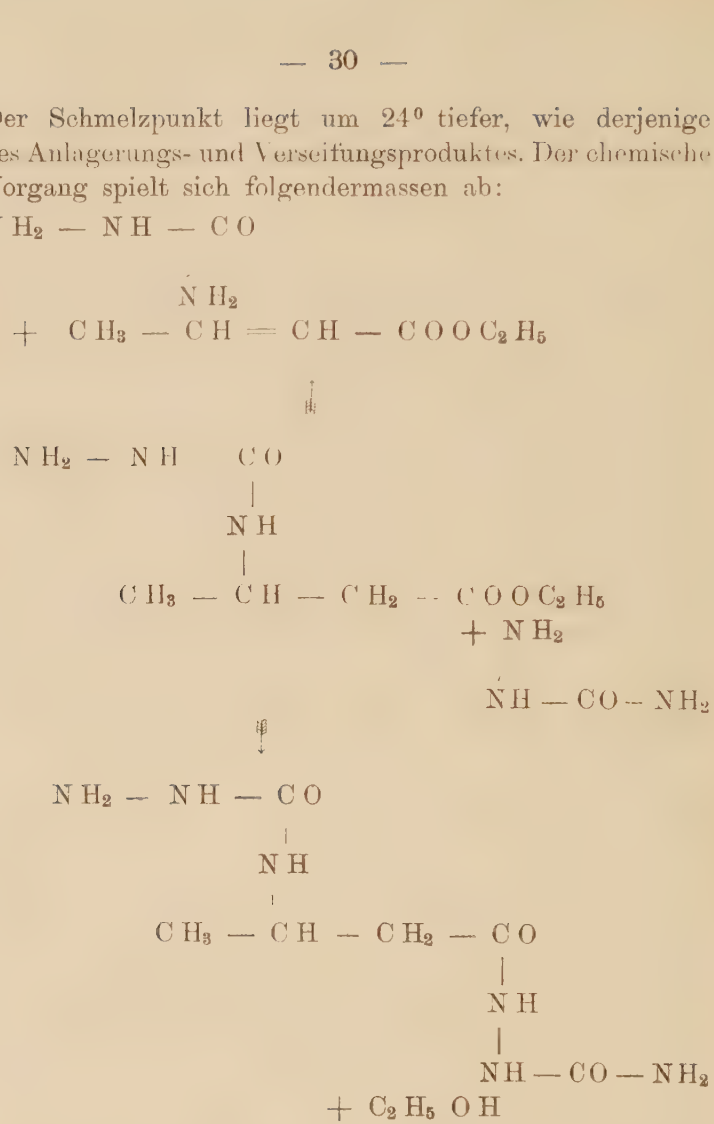
Als Nebenprodukt erhielt ich bei dieser Reaktion einen schönen rosa Farbstoff, der Baumwolle direkt färbt, aber nicht säureecht ist.

## Einwirkung des Semicarbazides auf Crotonsäureäthylester.

Nachdem ich das Verhalten der ungesättigten Ester mit einer $\alpha$, $\beta$ Ketongruppe gleich dem eines Ketons gefunden hatte, erregte es mein Interesse, die Einwirkung des Semicarbazides auf einen ungesättigten Ester zu studieren, bei dem die Doppelbindung in $\alpha$, $\beta$ Stellung sich zum Carbonyl befand. Ich vermutete, dass hier eine Ringbildung stattfinden müsste, sah mich jedoch in meinen Hoffnungen leider getäuscht. Nichtdestoweniger bereue ich nicht, diese Versuche angestellt zu haben, gaben sie mir doch einen neuen und überraschenden Einblick in die Einwirkungskraft des Semicarbazides.

Das Semicarbazid wirkt auf den Crotonsäureäthilester unter Verseifung des Esters ein. Man kann diese Reaktion zu der des Ammoniaks bei einer Amidbildung in Parallele stellen. Zuerst lagert sich das Semicarbazid an die Doppelbindung, dadurch wird scheinbar die Verseifung erleichtert; ein zweites Molekel Semicarbazid lagert sich nun sofort an die Carbonylgruppe. Zum Beweise, dass erst die Anlagerung geschieht, bevor die Verseifung eintritt, gelang es mir, das Zwischenprodukt zu fangen. Es entsteht, wenn auch in ganz geringen Mengen, ein Semicarbazid des Crotonsäureäthylesters. Leider waren die Ausbeuten so verschwindend gering, dass es mir unmöglich war, weitere Versuche mit diesem interessanten Körper auszuführen. Jedoch gelang es mir, eine genau stimmende Stickstoffanalyse zu erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt um 24° tiefer, wie derjenige des Anlagerungs- und Verseifungsproduktes. Der chemische Vorgang spielt sich folgendermassen ab:



Aller Vermutung nach wird die stärker basische Seite des Semicarbazides sich mit dem Carbonyl vereinigen. Diese ist zweifellos in der Gruppe $NH-NH_2$ zu sehen und nicht in der Gruppe $CO-NH_2$.

## Einwirkung des Semicarbazides auf Zimmtsäureäthylester.

Bei den ungesättigten $\alpha$, $\beta$ Ketonen erwies sich ein Phenylrest stets störend. Leider musste ich diese Tatsache auch bei den aromatischen ungesättigten Estern erfahren. Ich wollte untersuchen, ob dieselben wie die aliphatischen ungesättigten $\alpha$, $\beta$ Ester reagieren. Auch vermutete ich, dass sich hier eher wie bei den aliphatischen Estern, eine Ringbildung zustande bringen liess.

Doch wurden alle meine Erwartungen auf das Gröbste getäuscht. Es bildete sich nichts. Vorerst liess ich jedoch den Mut nicht sinken und wurde insofern für meine Ausdauer belohnt, als sich nach Verlauf von mehreren Monaten schöne Kristalle am Boden des Versuchsgefässes bildeten. Bei der Untersuchung des Körpers stellte es sich heraus, dass er identisch mit dem von O. Widmann und Astrid Cleve[1]) beschriebenen Acetylsemicarbazid ist. Der Zimmtsäureester war intakt geblieben, dagegen hatte sich die freie Essigsäure mit dem Semicarbazid zum Acetylsemicarbazid verbunden. Sonderbarer Weise beobachtete ich diese Erscheinung nie wieder bei den Versuchen mit den anderen Estern und Ketonen. Die lange Zeitdauer dieses Versuches mag es erklären.

[1]) O. Widmann und Astrid Cleve Ber. 31. 381.

# Experimenteller Teil.

# Experimenteller Teil.

## Aethylidenaceton.

$$CH_3 - CH = CH - CO - CH_3$$

Ueber die Herstellung des Aethylidenacetons schreibt Claisen in den Berichten 25, 3166 folgendes: Aceton und Aldehyd verbinden sich bei Gegenwart alkalischer Agentien (verdünnte Alkalien, Kaliumkarbonat, Cyankalium etc.) ziemlich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur zu dem Additionsprodukt

$$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CO - CH_3$$

Diesen Körper nennt Claisen Hydracetylaceton.

Jedoch waren alle meine Versuche mit festem Kaliumkarbonat oder Lösungen davon, sowie von Kali- oder Natronlauge in verschiedener Konzentration nicht von Erfolg gekrönt. Ich fand dann eine weitere Vorschrift von Claisen in den Annalen 306. 324 worin er angibt, dass die Bildung von Hydracetylaceton nur mittels Cyankalium in der Kälte von statten geht.

Je 105 Gramm reines Aceton werden auf $-12^0$ abgekühlt und mit einer Lösung von 5 Gramm Cyankalium in 10 Gramm Wasser versetzt. Hierzu lässt man unter beständigem Umrühren mittels einer Turbine langsam, sodass die Temperatur nie über $-5^0$ steigt 40 Gramm frisch dargestellten Acetaldehyd zu tropfen.

Die Flüssigkeit wird bald dicklicher und zugleich löst sich die untere kleinere Schicht von wässrigem Cyankalium auf.

Nach Zugabe des Aldehyds lässt man eine halbe Stunde in der Kältemischung und sieben bis acht Stunden im Eisschrank stehen. Die Mischung hat sich während dieser Zeit gelblich, bis gelblich rötlich gefärbt. Auf Zusatz des ein einhalbfachen Volumens von alkoholfreien Aethers fällt die wässrige Cyankalium-Lösung wieder aus und wird abgetrennt. Um etwaiges gelöst gebliebenes Cyankalium, das im weiteren Verlauf der Operation sehr schädlich wirken würde, zu beseitigen. muss der Aether noch zweimal mit je 50 Kubikzentimetern gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt werden. Man überzeugt sich durch ein drittes Ausschütteln mit Chlornatriumlösung, dass kein Cyankalium mehr ausgezogen wird. Die Waschlösungen werden einigemale ausgeäthert, worauf man die Auszüge mit der Hauptlösung vereinigt und das Ganze über wasserfreiem Natriumsulfat trocknet. Claisen schreibt dagegen, man soll eine halbe Stunde über Chlorcalcium trocknen. Stellt man grössere Mengen dar, so muss man längere Zeit trocknen, es wirkt dann, wie ich beobachtet habe, das Chlorcalzium ungünstig ein. Ganz unschädlich dagegen ist das entwässerte Glaubersalz. Es ist ein ganz vorzügliches Trockenmittel. Versuchsweise liess ich die ätherische Lösung des Hydracetylacetons drei Wochen über entwässertes Natriumsulfat stehen, ohne auch nur die geringste nachteilige Wirkung zu verspüren. Jedoch halte ich es für ratsam, die Darstellung des Hydcacetylacetons nur in kleinen Quantitäten vorzunehmen, weil sonst bei grösserer Zuführung von Aldehyd die Operation sich sehr lange hinzieht, da man genau die Kältegrade einhalten muss, um günstige Ausbeute zu erzielen.

Nach Verjagen des Aethers wird im Vakuum destilliert. Man fängt auf, was unter 20 mm Druck bei 60—100° übergeht. Dieser Anteil wird solange rekti-

fiziert bis ein Siedepunkt von 70—90 ° erzielt worden ist. Diese Reinheit genügt zur Darstellung des Aethylidenacetons. Es gibt drei Methoden zur Ueberführung des Hydracetylacetons in das Aethylidenaceton.

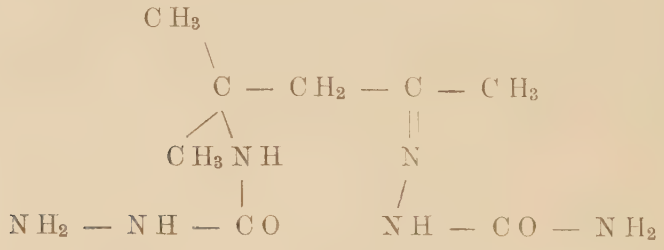
Erstens durch Erhitzen des Hydracetylacetons im geschlossenen Rohr auf 250 °. Zweitens durch Kochen des Hydracetylacetons auf freier Flamme unter langsamer Destillation während einiger Tage. Am schnellsten kommt man nach der dritten Methode zum Ziel. Man kocht das Hydracetylaceton einige Stunden im Kohlensäurestrom mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid. Lässt man den Kohlensäurestrom fort, so erhält man sehr ungünstige Ausbeuten. Das Aethylidenaceton oxidiert sich an der Luft. Es färbt sich unter Sauerstoffaufnahme rasch gelb und hinterlässt dann einen höher siedenden Rückstand. Um ein nebenbei entstandenes hochsiedendes Acetat zu zerlegen, wird dreimal (ohne Thermometer) rasch überdestilliert. Worauf man das Destillat unter Eiskühlung mit konzentrierter Pottaschelösung zusammenbringt und öfters durchschüttelt; da die letzten Reste des durch Rektifikation nicht zu beseitigenden Essigsäureanhydrids nur langsam zerstört werden, muss die Behandlung mit der konzentrierten Kaliumkarbonatlösung noch einigemale, zuletzt unter gelindem Erwärmen wiederholt werden. Schliesslich nimmt man mit Aether auf und trocknet über Chlorcalcium. Das Aethylidenaceton siedet bei 122 ° unter gewöhnlichem Druck.

## Einwirkung des Semicarbazides auf Aethylidenaceton.

In möglichst konzentrierter wässriger Lösung wurde die doppelt molekulare Menge des Semicarbazidchlorhydrat mit der einfach molekularen Menge Aethylidenaceton angesetzt. Die Mischung wurde durch Zugabe von Alkohol zu einer einheitlichen Lösung gebracht. Hierauf wurde das Semicarbazid durch die entsprechende Menge Kaliumacetat in Freiheit gesetzt. Das Ganze wurde darauf einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach kurzer Zeit entstehen warzenförmige weisse Kristalle an den Gefässwandungen. Nach dem Abfiltrieren werden sie mehrmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Sie zeigen zuletzt einen Schmelzpunkt von 126°. Die Substanz ist in kaltem Wasser, sowie kochendem Methylalkohol und Aethylalkohol löslich.

Jedoch findet bei längerem Kochen mit Alkohol eine Zersetzung in das von Thiele[1]) zuerst entdeckte Hydrazodicarbonamid $NH_2 — CO — NH — NH — CO — NH_2$ statt.

Aehnliches beobachteten schon Rupe und Schlochoff[2]) beim Kochen des Semicarbazid-Semicarbazones des Mesityloxydes.



[1]) Thiele Anm. d. Chron. 270. 44.

[2]) Rupe und Schlochoff Ber. 36. 4379.

Hydrazodicarbonamid ist in absolutem Alkohol unlöslich. Es bleibt beim Umkristallisieren als Rückstand im Kolben. Die Stickstoff-Analyse des Einwirkungsproduktes des Semicarbazides auf Aethylidenaceton ergab folgende Resultate:

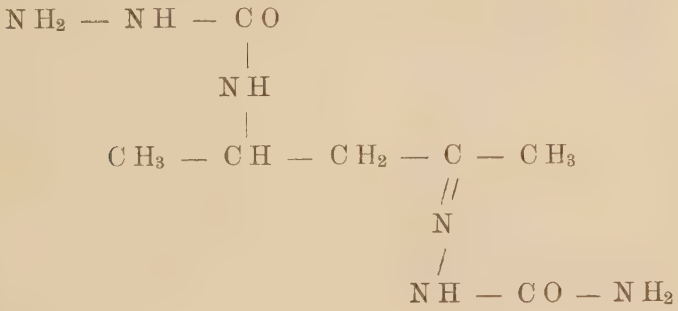
angewandte Substanz 0,1260 g
Barometer 748 mm Druck
Temperatur 16° C
Wasserdampf-Tension 13,5 mm
Volumen 43,05 ccm
Stickstoff gefunden 39,03 %.

Auf $C_7 H_{16} O_2 N_6$ der Stickstoff berechnet ergab 38,88 %.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung ergab folgende Resultate:

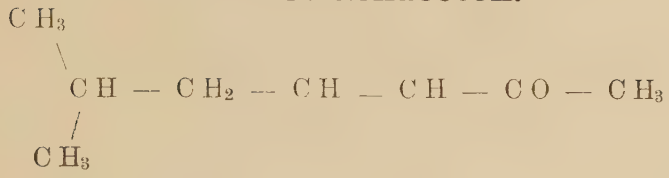
| | | |
|---|---|---|
| angewandte Substanz | = | 0,1592 g |
| gefundene $CO_2$ | = | 0,2274 g |
| gefundenes $H_2O$ | = | 0,1084 g |
| gefundener C | = | 38,96 % |
| gefundener H | = | 7,62 % |

Auf die Formel $C_7 H_{16} O_2 N_6$ berechnet ergibt sich für C 38,88 %, für H 7,41 %
Der Analyse zufolge hätte der Körper folgende Konstitution.



Er ist das Semicarbazid-Semicarbazon des Aethylidenacetons. Der Körper löst sich in verdünnter Salzsäure auf, fällt aber beim Neutralisieren mit Soda, infolge seiner grossen Löslichkeit in Wasser, nur sehr gering wieder aus.

## Isovaleridenaceton.



Gleiche molekulare Mengen von Isovaleraldehyd und Aceton wurden unter Eiskühlung mit dem doppelten Volumen einprozentiger Natronlauge versetzt. Nachdem sie einige Stunden in der Kältemischung gestanden hatten, wurden sie nach zwölf bis vierundzwanzig Stunden geschüttelt. Das inzwischen gebildete Oel wurde von der Lauge abgenommen und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde 24 Stunden über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation unter vermindertem Druck wurde als erste Fraktion der bei 70—120° unter 12 mm Druck siedende Anteil aufgefangen. Nach mehrmaliger Rektifikation siedet es konstant bei 72° unter 12 mm Druck.

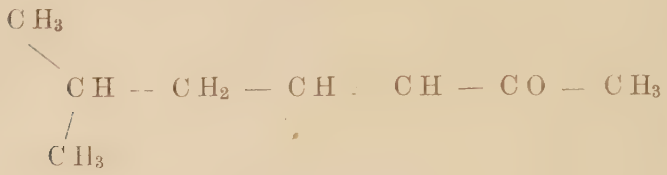
Die Substanz riecht angenehm valerianartig und ist frisch destilliert hellgelblich, später färbt sie sich gelb. Eine Oximdarstellung misslang, ich erhielt ein durchaus unreines Oel, das keinen einheitlichen Siedepunkt zeigte. Die Ausbeute des Isovaleridenacetons betrug 30 % der Theorie.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

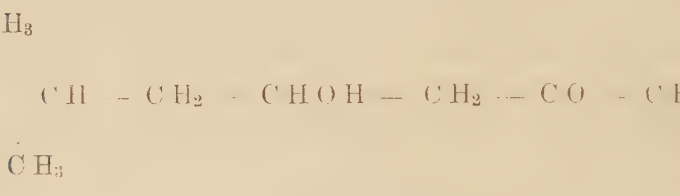
| | | |
|---|---|---|
| angewandte Substanz | | 0,3248 g |
| gefundenes $CO_2$ | = | 0,9043 g |
| gefundenes $H_2O$ | = | 0,3257 g |
| gefundenes C | = | 75,93 % |
| gefundenes H | = | 11,22 % |

Auf die Formel $C_8 H_{14} O$ berechnet ergibt sich für C 76,19 % und für H 11,11 %.

Es ist demnach der vorliegende Körper das gesuchte Isovaleridenaceton mit der Formel:



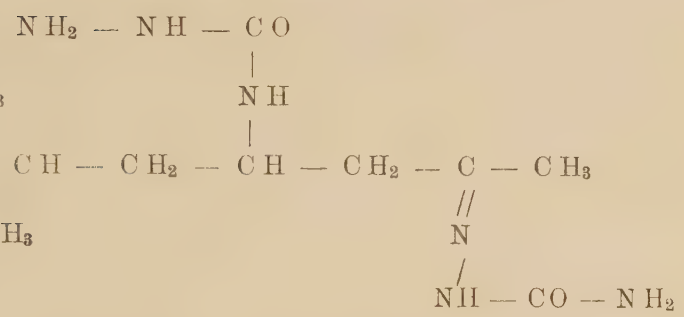
Lässt man bei dieser Darstellung des Isovaleridenacetons die Einwirkung der Natronlauge nicht unter Eiskühlung vor sich gehen, so erhält man ein dem Hydracetylaceton ähnliches Produkt, einen Ketonalkohol von der Formel:



Dieses Hydrol des Isovaleridenacetons siedet unter vermindertem Druck bei 142° und 12 mm Druck konstant. Ich erhielt dieses Additionsprodukt regelmässig in der warmen Jahreszeit, wenn ich die Einwirkung der Natronlauge bei Zimmertemperatur vornahm, im Winter konnte ich ohne Kühlung jedoch mit erheblicher Herabsetzung der Ausbeute arbeiten. Trotz vieler Versuche ist es mir niemals gelungen, analog wie beim Hydracetylaceton die Wasserabspaltung vorzunehmen. Ich erhielt immer den Ketonalkohol zurück. Es wurden Versuche angestellt mit Essigsäureanhydrid, wasserfreier Oxalsäure, Zinkchlorid, Kaliumdisulfat, Bromwasserstoff in Essig gelöst

und Bromwasserstoff in wässriger Lösung. Alle diese Versuchsanstellungen lieferten kein befriedigendes Ergebnis.

## Semicarbazid-Semicarbazon des Isovaleridenacetons.



Isovaleridenaceton wurde mit der doppelt molekularen Menge Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat angesetzt. Man löst erst die berechnete Menge Semicarbazidchlorhydrat in möglichst wenig Wasser auf dem Wasserbade auf. Kühlt ab und fügt das Isovaleridenaceton hinzu, alsdann versetzt man die Mischung mit soviel Alkohol, dass die Lösung klar erscheint, erst jetzt gibt man das Kaliumacetat hinzu. Es gibt dann einen Niederschlag der hauptsächlich Kaliumchlorid enthält. Oben auf demselben und an den Gefässwandungen bilden sich bald weisse Kristallwarzen des Semicarbazid-Semicarbazones des Isovaleridenacetons. Der Niederschlag wird nach einigen Tagen abgesaugt, zur Entfernung des Kaliumchlorides tüchtig mit Wasser gewaschen und einigemale aus absolutem Aethylalkohol umkristallisiert. Die Kristalle zeigen zum Schluss einen Schmelzpunkt von 157 °.

Auch hier bietet das entstehende Hydrazodicarbonamid wieder Schwierigkeiten. Man kann es nur durch wiederholtes Umkristallisieren aus absolutem Aethylalkohol entfernen, in welchem es unlöslich ist. Das Semicarbazid-Semicarbazon des Isovaleridenacetons löst sich in verdünnter Salzsäure auf, neutralisiert man mit Soda, so fällt es als dichter Niederschlag wieder aus. Man kann den Körper auch auf diese Weise reinigen. Wenn man in genügender Konzentration arbeitet, bildet sich im Moment der Neutralisation eine starre Masse, die sich später wieder in Niederschlag und Lösung scheidet. Wahrscheinlich entsteht hier ein salzsaures Salz.

Kocht man das Semicarbazid-Semicarbazon mit Wasser, so tritt unter Oeltrübung völlige Lösung ein. Dabei macht sich ein charakteristischer Geruch nach Valerianaldehyd bemerkbar. Beim Abkühlen scheiden sich weisse Kristalle ab, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen einen Zersetzungspunkt von 246° zeigen. Sie sind identisch mit dem von Thiele entdeckten Hydrazodicarbonamid. Dampft man die Lösung ein, so scheiden sich noch weitere Kristalle und Oel ab. Das Semicarbazid-Semicarbazon des Isovaleridenacetons bildet weisse rhombische Blättchen, die sich zu Konglomeraten von Kristallen vereinigen. Die Stickstoffanalyse ergab folgende Resultate:

angewandte Substanz 0,1312 g
Barometer 732 mm Druck
Wasserdampf-Tension 14,4 mm
Temperatur 17°
Volumen 38,6 ccm N
gefunden N — 32,70%

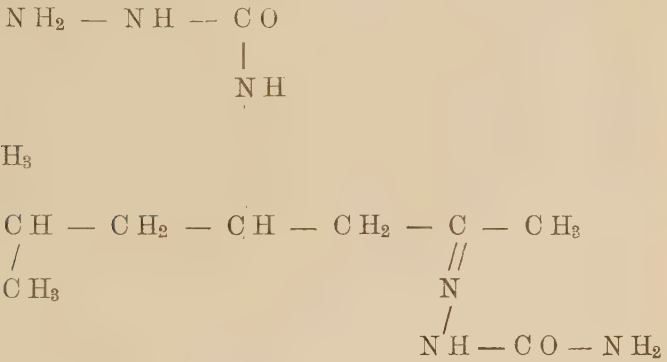
Auf die Formel $C_{10} H_{22} O_2 N_6$ ergibt sich für Stickstoff der berechnete Wert von 32,56%.

Die Resultate der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Analyse sind:

| | | |
|---|---|---|
| angewandte Substanz | | 0,1731 g |
| gefundenes $CO_2$ | = | 0,2941 g |
| gefundenes $H_2O$ | = | 0,1331 g |
| gefundenes C | = | 46,34% |
| gefundenes H | = | 8,601% |

Berechnet man den Wert für Kohlenstoff nach der Formel $C_{10}H_{22}O_2N_6$, so ergeben sich 46,51% und für Wasserstoff lautet das Resultat auf die gleiche Formel bezogen auf 8,534%.

Es liegt hier demnach das Semicarbazid-Semicarbazon mit folgender Konstitution vor:



Das Semicarbazid-Semicarbazon des Isovaleridenacetons wurde in Alkohol gelöst und mit kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Es fielen nur geringe Mengen Pikrat aus, die sich nach mehrmaligem Umkristallisieren in absolutem Aethylalkohol bei 146° zersetzten. Die Ausbeute war gering. Noch schlechter stand es mit der Oxalatbildung, wo es mir nicht gelang ein einigermassen reines Produkt mit einheitlichem Schmelzpunkt zu erhalten. Ich gab die Versuche wegen der Kostbarkeit des darauf verwendeten Materiales auf.

## Oenanthilidenaceton.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CO-CH_3$

Die Darstellungsweise war eine ähnliche wie beim Isovaleridenaceton. Ich ging vom Oenanthol oder Oenanthaldehyd $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CHO$ aus, das ich mit Aceton vermittels einprozentiger Natronlauge kondensierte. Nur änderte ich das Verfahren insofern ab, dass ich auf ein Molekel Aldehyd vier Molekel Aceton nahm. Wie beim Isovaleridenaceton bemerkte ich auch hier, dass es ratsam ist, die Kondensation in der Kälte vorzunehmen. Nach einiger Zeit kann man das Gemisch auf die Schüttelmaschine stellen. Die Dauer des Schüttelns betrug im allgemeinen zwölf bis vierundzwanzig Stunden. Es bildet sich eine Oelschicht, die man abheben kann. Man nimmt das Oel in Aether auf, schüttelt die untere wässrige Schicht gleichfalls einige Male tüchtig mit Aether aus, um noch die letzten Spuren des oft im Wasser suspendierten Oeles zu gewinnen. Das Oel wäscht man zur Reinigung zweimal mit Wasser aus. Es bilden sich dabei stets sehr unangenehme Emulsionen, die sich beständig beim Auswaschen wiederholen. Die gesammelten ätherischen Auszüge werden vereinigt und am besten über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Man destilliert auf dem Wasserbade den Aether ab. Die Destillation des Oeles geschieht unter vermindertem Druck auf dem Oelbade.

Nach mehreren Fraktionen erhält man ein Produkt, das bei 125° und 12 mm Druck siedet. Da sich durch die wiederholten Destillationen grosse Verluste ergaben, versuchte ich das rohe Oenanthilidenaceton mittels der Bisulfitverbindung zu reinigen. Dieser Reinigungsversuch misslang, da ich kein einheitlich siedendes Produkt erhielt.

Dagegen kann man dieses Keton durch Kristallisation reinigen. Wenn man es unter 0° abgekühlt hat, so bildet das Oenanthilidenaceton schöne, weisse Kristallnadeln, die einen Schmelzpunkt von 16° zeigen. Da dieses Oel einen verschiedenen Schmelz- und Erstarrungspunkt hat, so bildet es bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eine wasserhelle, klare Flüssigkeit, die nach Rizinusöl riecht und stets in Tröpfchen die Gefässwandungen benetzt.

Nimmt man die Kondensation des Oenanthols mit dem Aceton bei Zimmertemperatur vor, so bildet sich genau wie beim Isovaleridenaceton das Additionsprodukt:

$$CH_3 - (CH_2)_5 - CHOH - CH_2 - CO - CH_3$$

Das Hydrol des Oenanthilidenacetons siedet unter vermindertem Druck bei 167° und 15 mm Druck. Auch hier versagte die Ueberführung des Ketonalkoholes unter Wasserabspaltung in das ungesättigte $\alpha$, $\beta$ Keton.

Die Versuchsanordnungen waren die gleichen wie beim Isovaleridenaceton, nur dass ich noch einen Versuch mit Phtalsäureanhydrid wagte, der aber auch wie alle übrigen misslang.

Es zeigt sich also, dass sich die Ketonalkohole sehr leicht bilden und äusserst widerstandsfähig sind. Es gelang mir nicht, ein Oxim des Oenanthilidenacetons darzustellen.

Die Analyse des Oenanthilidenacetons ergab folgende Resultate:

| | | |
|---|---|---|
| angewandte Substanz | | 0,2833 g |
| gefundenes $CO_2$ | = | 0,8077 g |
| gefundenes $H_2O$ | = | 0,2980 g |
| gefundenes C | = | 77,75 % |
| gefundenes H | = | 11,77 % |

Auf die Formel $C_{10}H_{18}O$ berechnet, ergibt sich für C 77,92 %, für H 11,68 %.

Die Analyse stimmt also auf das Oenanthilidenaceton mit der Formel:

$CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH$

//

$CH_3 — CO — CH$

## Semicarbazid-Semicarbazon des Oenanthilidenacetons.

$NH_2 — NH — CO — NH$

$CH_3 — (CH_2)_5 — CH — CH_2 — C — CH_3$

||

$N — NH — CO — NH_2$

Auf ein Molekel Oenanthilidenaceton wurden zwei Molekel Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat angesetzt. Das Semicarbazidchlorhydrat wurde unter vorsichtigem Erwärmen in möglichst wenig Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen wurde das Oenanthilidenaceton zugesetzt und soviel Alkohol, bis eine klare Lösung ohne Oelschicht vorhanden war.

Erst dann gab ich das Kaliumacetat hinzu. War die Lösung stark genug konzentriert, so fiel sofort ein Niederschlag aus, der aber zum grossen Teil anorganischer Natur war. Nach einigen Tagen wurde abfiltriert, die Unterlage zum Eindunsten in den Vakuumexsikkator gestellt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und vorsichtig getrocknet.

Das Semicarbazid-Semicarbazon des Oenanthilidenacetons ist sehr empfindlich gegen ein zu hohes Erhitzen, wenn es noch nicht ganz trocken ist. Es bildet sich dann fast immer Hydrazodicarbonamid. Deshalb ist es ratsam, den Trockenprozess im Vakuumexsikkator durchzuführen. Nach dem Trocknen wurden die weissen Kristallwarzen mehrmals in absolutem Aethylalkohol umkristallisiert. Sie zeigten schliesslich einen konstanten Schmelzpunkt von 156°. Die Kristallwarzen bestehen aus Anhäufungen von winzigen weissen Nadeln. Zum Unterschied des Semicarbazid-Semicarbazon des Isovaleridenacetons löst sich das des Oenanthilidenacetons nicht glatt in verdünnter Salzsäure auf.

Beim Neutralisieren mit Natriumcarbonat fällt es nur schmutziggelb wieder heraus.

Es scheint hier durch die Salzsäure eine Zersetzung eingeleitet zu werden, zumal der Niederschlag auch noch nach dem Umkristallisieren seine ölige gelbe Beschaffenheit beibehält. Es scheint das Semicarbazid-Semicarbazon des Oenanthilidenacetons noch weniger basisch zu sein, wie das des Isovaleridenacetons, wie es auch noch weniger reaktionsfähig ist. Wenigstens verliefen die angestellten Versuche mit den kalt gesättigten alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und Oxalsäure noch weniger zur Zufriedenheit, wie beim Semicarbazid-Semicarbazon des Isovaleridenacetons.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

angewandte Substanz 0,2215 g
gefundenes $CO_2$ = 0,4102 g
gefundenes $H_2O$ = 0,1787 g
gefundenes C = 50,51 %
gefundenes H = 9,03 %

Berechnet man auf die Formel $C_{12}H_{26}O_2N_6$, so erhält man folgende Werte:

C = 50,353 %
H = 9,09 %

Die Stickstoffanalyse ergab das Resultat:

angewandte Substanz 0,1456 g
Barometer 739 mm
Wasserdampf-Tension 19,6 mm

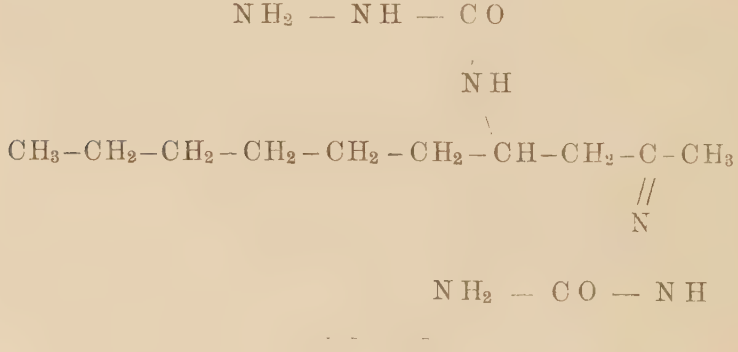
umgefüllt

Temperatur 22°
Volumen 39 ccm
gefundenes N = 29,32 %

Wiederum auf die Formel $C_{12}H_{26}O_2N_6$ der Wert für den Stickstoff berechnet ergibt:

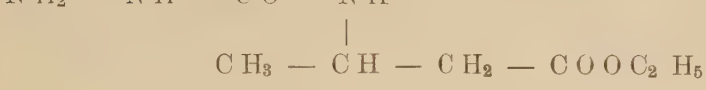
N = 29,37 %

Es liegt demnach das Semicarbazid-Semicarbazon des Oenanthilidenacetons vor mit der Formel:

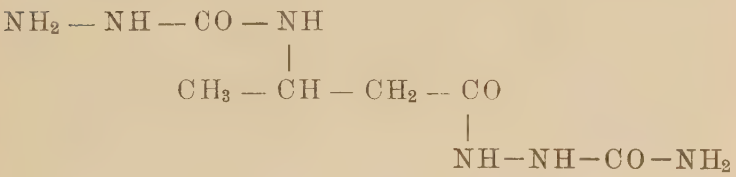


## Einwirkungsprodukte des Semicarbazides auf Crotonsäureäthylester.

### I. Semicarbazid des Crotonsäureäthylester.



### II. Anlagerungsprodukt von einem Molekel Semicarbazid an das Crotonylsemicarbazid.



Gleiche molekularen Gewichtsmengen von Crotonsäureäthylester, Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat wurden in der oben beschriebenen Weise angesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach einigen Tagen abgesaugt und das Filtrat zum weiteren Eindunsten in den Vakuumexsikkator gestellt. Es zeigte sich, dass zwei Körper entstanden waren. Sie unterschieden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aethylalkohol. Die bei weitem überwiegende Menge ungefähr 99% bestand aus einem in Aethylalkohol leicht

löslichen Körper. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus absolutem Aethylalkohol schmilzt die Substanz bei 151°. Sie bildet sehr schön ausgeprägte, weisse, sternenförmige Kristallnadeln. Der zweite Körper ist in absolutem Aethylalkohol bedeutend schwerer löslich. Nach mehrmaligem Umkristallisieren in diesem Lösungsmittel schmilzt er bei 127°. Wie bei allen Semicarbazid-Semicarbazonen müssen die Schmelzpunkte unter sehr langsamer, vorsichtiger Erwärmung genommen werden. Es zeigt sich sonst leicht ein höherer Schmelzpunkt. Die Kristallform gibt uns hier einen wichtigen Unterschied zwischen diesen beiden Körpern. Während das Hauptprodukt stark ausgeprägte Nadeln bildet, zeigt das Nebenprodukt nur eine Anhäufung von winzigen Kristallsplittern, die sich selbst unter dem Mikroskop nur schwer bestimmen liessen. Sie zeigen mehr eine Würfelform. Jedenfalls fehlt ihnen völlig der Nadelcharakter des Hauptproduktes und neigen sie bedeutend mehr zu der Kristallform, die die Semicarbazid-Semicarbazone im allgemeinen führen. Der geringen Substanzmenge wegen, konnte von dem bei 127° schmelzendem Körper nur eine Stickstoff-Analyse gemacht werden.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

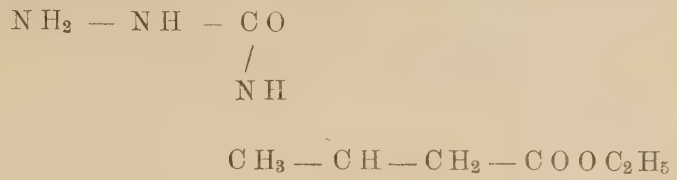
angewandte Substanz 0,1478 g
Barometer 735 mm
Temperatur 20°
Volumen 29,1 ccm

Es wurde nicht umgefüllt

gefundenes N 22,18%.

Auf die Formel $C_7 H_{15} O_3 N_3$ berechnet ergibt sich für Stickstoff der Wert N = 22,22%. Nach der

Analyse ist demnach der Körper das Semicarbazid des Crotonsäureäthylesters mit der Formel:



Es hat sich hier wahrscheinlich primär das einfache Anlagerungsprodukt gebildet.

Die Ausbeuten waren so minimal, dass ich keine weiteren Versuche anstellen konnte. Die Stickstoffanalyse für den bei 151° schmelzenden Körper ergab folgende Resultate:

angewandte Substanz 0,1480 g
Barometer 735 mm
Temperatur 22°
Volumen 50,7 mm

Es wurde nicht umgefüllt gefundenes N 38,34%.

Berechnet man auf die Formel $C_6 H_{14} O_3 N_6$, so ergibt sich für Stickstoff der Wert: N = 38,53%.

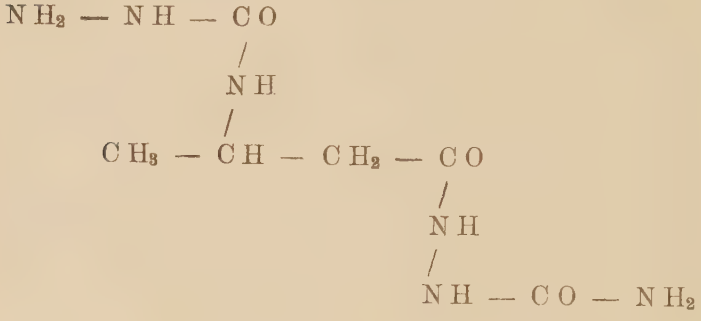
Die Kohlenstoff- und Wasserstoffanalyse ergab folgende Resultate:

| | | |
|---|---|---|
| angewandte Substanz | | 0,1854 g |
| gefundenes $C O_2$ | = | 0,2240 g |
| gefundenes $H_2 O$ | = | 0,1090 g |
| gefundenes C | = | 32,95% |
| gefundenes H | = | 6,577% |

Berechnet man wiederum die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff auf die Formel $C_6 H_{14} O_3 N_6$, so ergeben sich die folgenden Zahlen:

für C 33,03%
„ H 6,42%

Die Analyse des bei 151° schmelzenden Körpers stimmt demnach auf ein Molekel Semicarbazid, das sich an das Crotonylsemicarbazid angelagert hat. Seine Konstitutionsformel lautet folgendermassen:



## Aethylidenacetessigester.

$$CH_3 - CO$$

$$C - COOC_2H_5$$
$$//$$
$$CH_3 - CH$$

Zuerst wurde der Aethylidenacetessigester von Claisen und Matthews[1]) durch Kondensation eines Gemenges gleicher Moleküle Acetaldehyd und Acetessigester mit Salzsäuregas bei starker Kälte dargestellt. Dagegen bewirkte Knövenagel[2]) die Kondensation mittels Piperidin, Diäthylamin und Ammoniak.

Ich stellte mir den Aethylidenacetessigester durch das Verfahren mit Piperidin dar.

Ein Molekel Acetessigester wurde mit einem Molekel Acetaldehyd mit dem Siedepunkt 21 ° zusammengegeben. Ganz allmählich wurden innerhalb achtundvierzig Stunden drei Gramm Piperidin zugegeben. Haupterfordernis bei dieser Kondensation ist eine starke konstante Kühlung. Die Lösung muss während dieser Zeit eine Temperatur von —10 bis —15 ° haben. Viele vergebliche Versuche dies mit gewöhnlichen Mitteln zu erreichen, veranlassten mich schliesslich einen eigenen Eiskasten zu konstruieren, der ohne Nachfüllung die Temperatur achtundvierzig Stunden hielt.

Die Kondensation wurde in einem Stutzen ausgeführt, derselbe wurde in ein Zinkgefäss getan, das mit einer

[1]) Claisen und Matthews Anm. d. Chem. 218. 72.

[2]) Knövenagel Ber. 31. 1. 735.

guten Kältemischung gefüllt war. Am Boden befand sich eine Abflussvorrichtung. Dieser Zinkzylinder befand sich, gut verschlossen, wieder in einem grösseren Zinkzylinder. Dieses Gefäss war mit Eis gefüllt und in einer Kiste untergebracht, die zum Schutz gegen Wärmeleitung dicht mit Sägespähnen gefüllt war.

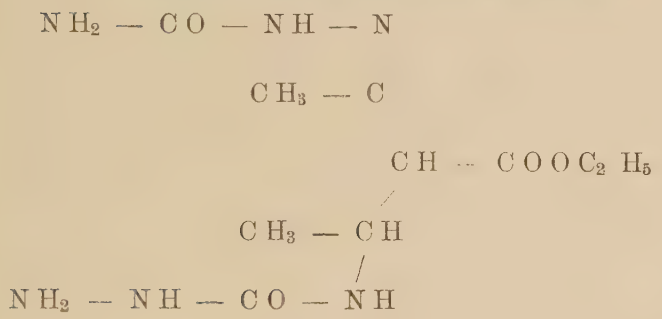
Die Kiste sowohl wie das Gefäss wurden gut verschlossen. Nachdem die Kondensation zwei Tage lang eingewirkt hatte, wurde das Piperidin sofort durch vorsichtige Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure und Auswaschen mit Wasser entfernt. Das zurückgebliebene Oel wurde nach dem Trocknen über entwässertes Natriumsulfat unter vermindertem Druck destilliert. Es siedet unter 14 mm Druck bei 100 °, nach Knövenagel unter 15 mm Druck bei 101 °.

Der Aethylidenacetessigester ist eine leicht bewegliche stehend riechende Flüssigkeit. Bevor ich die automatische Kühlung anwenden konnte, stieg mir des Nachts stets das Thermometer. Aus diesem Grunde erhielt ich ein höher siedendes Kondensationsprodukt. Die Hauptmenge siedet unter 15 mm Druck bei 169 °.

Aehnliche Erfahrungen hat Knövenagel bei anderen Kondensationen auch gefunden.

Auch bei den späteren Kondensationen mit konstanter Kühlung erhielt ich diesen hochsiedenden Anteil als Nebenprodukt. Er ist ein schwerflüssiges Oel mit nicht so scharfem Geruch wie der Aethylidenacetessigester.

## Semicarbazid-Semicarbazon des Aethylidenacetessigesters.



Auf ein Molekel Aethylidenacetessigester liess ich, wie in früher beschriebener Weise, zwei Molekel Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat einwirken. Nach einigen Tagen schieden sich weisse Körnchen ab. Dieser Körper bot enorme Schwierigkeiten bei seiner Reinigung, da er äusserst empfindlich ist und schon beim Trocknen auf dem Wasserbade in Hydrazodicarbonamid gespalten wird. Ich konnte ihn nur durch vorsichtiges Erwärmen mit grossen Mengen Wasser reinigen, um die anorganischen Teile zu entfernen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens zeigten die Kristalle einen Schmelzpunkt von 168°. Schneller, jedoch unter erheblichen Verlusten, kam ich zum Ziel, wenn ich den Niederschlag mit Wasser auskochte.

Diese Verbindung bildet keine ausgeprägten Kristalle, es sind dies vielmehr Anhäufungen von winzigen

Kristallsplitterchen, deren Form sich auch unter dem Mikroskop nicht genau bestimmen liess. Die Kristalle sind weisse Warzen, die beim Erhitzen allmählich eine schöne rote Farbe annehmen. Kocht man die Kristalle mit Wasser, so lösen sie sich darin zum Teil unter Zersetzung auf. Die Lösung färbt sich rot. Dieser rote Körper bildet sich von Anfang an. Diese Lösung färbt Baumwolle schön rosa, direkt oder mit Natriumsulfat. Beim Abkühlen der Lösung fallen weisse Kristalle aus, die aus Hydrazodicarbonamid bestehen. Die Mutterlauge wurde zum Eindunsten in den Vakuumexsikkator gestellt. Es ergab eine dicke himbeerrote syrupartige Masse, die nicht weiter untersucht wurde. Die Kristalle des Semicarbazid-Semicarbazones des Aethilidenacetessigesters lösen sich nur zum geringen Teil in verdünnter Salzsäure und fallen bei der Neutralisation mit Soda nicht wieder aus, jedoch nimmt die Flüssigkeit eine violette Farbe an. Konzentrierte Schwefelsäure löst beim Erwärmen den Körper unter schmutzigroter Färbung auf, mit Alkali neutralisiert tritt ein Niederschlag auf.

Wird der Körper mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, so tritt unter Zersetzung und Stickstoffdioxiddämpfen Lösung ein. Ebenso löst sich die Verbindung in heissem konzentrierten Alkali.

Das Analysenmaterial war sehr schwierig herzustellen. Es blieb mir schliesslich für die Stickstoffbestimmung nicht mehr genügend reines Material übrig.

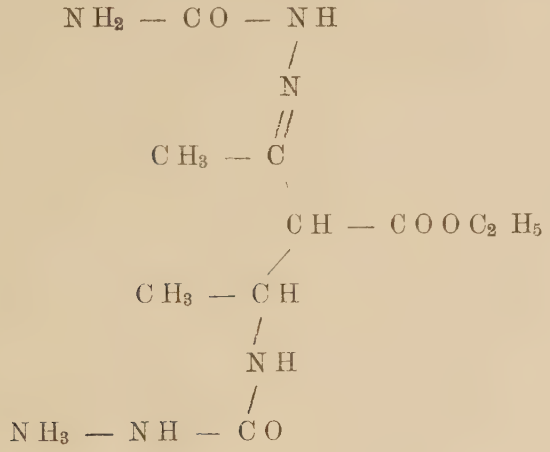
Jedoch gab die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung genaue Resultate:

| | | |
|---|---|---|
| angewandte Substanz | | 0,2146 g |
| gefundenes $CO_2$ | = | 0,3279 g |
| gefundenes $H_2O$ | = | 0,1325 g |
| gefundenes C | = | 41,67 % |
| gefundenes H | = | 6,91 % |

Berechnet man die Werte für Kohlenstoff und Stickstoff nach der Formel $C_{10}H_{20}O_4N_6$, so erhält man:

C = 41,67 %
H = 6,94 %

Nach der Analyse liegt hier demnach ein Semicarbazid-Semicarbazon des Aethylidenacetessigsters vor. Seine Strukturformel lautet folgendermassen:



## Einwirkung von Semicarbazid auf Zimmtsäureäthylester.

Auf ein Molekel Zimmtsäureäthylester nahm ich ein Molekel Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat, die ich in der bekannten Weise ansetzte. Erst nach mehreren Monaten bildeten sich weisse Kristalle, die in Wasser und warmem Alkohol leicht löslich waren. Sie sind identisch mit dem von O. Widmann und Astrid Cleve dargestellten Acetylsemicarbazid von der Formel:

$$CH_3 - CO - NH - NH - CO - NH_2$$

Die Kristalle zeigen einen Schmelzpunkt von 165 °. Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung ergab folgende Resultate:

| | |
|---|---|
| angewandte Substanz | 0,1758 g |
| gefundenes $CO_2$ | 0.1992 g |
| gefundenes $H_2O$ | 0,0951 g |
| gefundenes C | 30,90 % |
| gefundenes H | 6,05 % |

Auf die Formel $C_3H_7O_2N_3$ berechnet ergibt sich für:

C 30,77 %
H 5,98 %

Die Stickstoff-Analyse ergab folgende Zahlen:

angewandte Substanz 0,0779 g
Volumen 24,7 cm
Temperatur 13 °
Barometer 727 mm
Wasserdampf-Tension 11,1 mm
gefundenes N 35,65 %

Berechnet auf die Formel $C_3 H_7 O_2 N_3$ ergibt
N 35,90 %.

Es liegt hier demnach das Aethylsemicarbazid vor, mit der Formel:

$$CH_3 — CO — NH — NH — CO — NH_2$$

# Zusammenstellung der Resultate.

## Theoretische Ergebnisse.

1. Semicarbazid wirkt bei aliphatischen ungesättigten $\alpha$, $\beta$ Ketonen mit zwei Molekeln unter Wasserabscheidung ein. Es bilden sich Semicarbazid-Semicarbazone.

2. Semicarbazid bildet gleichfalls Semicarbazid-Semicarbazone bei aliphatischen Estern, die eine Ketogruppe in $\alpha$, $\beta$ Stellung zu einer Doppelbindung haben.

3. Semicarbazid wirkt auf aliphatische ungesättigte $\alpha$, $\beta$ Ester unter Verseifung des Esters und Anlagerung von je 1 Molekel Semicarbazid an die Doppelbindung und an das Carbonyl.

4. Dagegen wirkt auch bei den aromatischen Estern der Phenylrest ebenso störend, wie bei den aromatischen Ketonen. Er verhindert auch hier eine Anlagerung und demgemäss auch die Verseifung.

# Neu beschriebene Substanzen.

1. Semicarbazid-Semicarbazon des Aethylidenacetons.
   Schmelzpunkt 126°.
2. Hydrol des Isovaleridenacetons.
   Siedepunkt bei 142° unter 12 mm Druck.
3. Isovaleridenaceton.
   Siedepunkt bei 72° unter 12 mm Druck.
4. Semicarbazid-Semicarbazon des Isovaleridenacetons.
   Schmelzpunkt 157°.
5. Pikrat des Semicarbazid-Semicarbazons des Isovaleridenacetons.
   Schmelzpunkt 146°.
6. Oenanthilidenaceton.
   Siedepunkt bei 125° unter 12 mm Druck.
7. Hydrol des Oenanthilidenacetons.
   Siedepunkt bei 167° unter 15 mm Druck.
8. Semicarbazid - Semicarbazon des Oenanthilidenacetons.
   Schmelzpunkt 156°.
9. Semicarbazid-Semicarbazon des Aethylidenacetessigesters.
   Schmelzpunkt 168°.
10. Semicarbazid des Crotonsäureäthylesters.
    Schmelzpunkt 127°.
11. Anlagerungsprodukt von 1 Molekel Semicarbazid an Crotonylsemicarbazid.
    Schmelzpunkt 151°.
12. Zimmtsäureäthylester reagiert nicht mit Semicarbazid.

# Lebenslauf.

Am 15. Dezember 1875 wurde ich, Ernst Hinterlach, in Berlin als Sohn des Kaufmanns Emil Hinterlach geboren. Ich besuchte die III. Realschule meiner Vaterstadt und bestand am 20. September 1892 die Reifeprüfung. Ich war 4 Jahre als Kaufmann und $2^1/_2$ Jahr als Brauer tätig.

Inzwischen war ich 2 Semester auf der Akademie zu Weihenstephan immatrikuliert, nämlich vom 15. Oktober 1897 bis 30. Juli 1898, an letzterem Tage bestand ich die Absolutorialprüfung der Brauer-Abteilung.

Am 21. Oktober 1899 wurde ich in der Berliner Universität immatrikuliert und widmete mich dem Studium der Chemie. Im Sommersemester 1900 bezog ich die Universität Kiel, an der ich am 31. Oktober 1902 das Verbandsexamen bestand. Vom Wintersemester 1902 ab, studierte ich an der Universität Basel und führte auf Veranlassung von Herrn Prof. Rupe vorliegende Arbeit aus.

Im Wintersemester 1906 beschloss ich meine Studien.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen folgender Professoren:

Universität Berlin: E. Fischer, Fock, Gabriel, Markwald, Warburg.

Universität Kiel: Adler, Biltz, Claisen, Körting, Rügheimer, Schneidemühl, Unzer, Wolff.

Universität Basel: Fischer, Fichter, Hagenbach-Bischoff, Kahlbaum, Nietzki, Rupe.

Es sei mir gestattet, diesen Herren meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.